

## 公開特許公報

昭53—60950

51 Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	52 日本分類	53 廷内整理番号	43 公開 昭和53年(1978)5月31日
C 08 L 25.06		25(1) C 318.1	7144-48	
C 08 L 53.02		25(1) C 312	7144-48	発明の数 1
(C 08 L 25.06				審査請求 未請求
C 08 L 53.02)				

(全 9 頁)

## 多重合体組成物

引特 願 昭51-135419  
 引出 願 昭51(1976)11月12日  
 発明者 中村政克  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
 号 旭化成工業株式会社内

発明者 曽根富穂  
 川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
 号 旭化成工業株式会社内  
 出願人 旭化成工業株式会社  
 大阪市北区堂島浜通1丁目25番  
 地ノ1

## 明細書

## 1. 発明の名称

重合体組成物

## 2. 特許の請求範囲

- (A) 一方のポリマー鎖の少なくとも35重量%が他方のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、かつ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし85重量%で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体であり、他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックとの共重合体である2種の重合体を混合してなるか1成分としての重合体混合物5から50重量%と
- (B) 共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからブロック共重合してなるか2成分としての熱可塑性弹性体

## 性体の5から50重量%と

- (C) オリゴ成分としてのポリスチレン樹脂45から90重量%とを混合してなる、改善された性質を有する重合体組成物

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、改善された重合体組成物、特に透明性と耐衝撃性に優れたステレン系重合体組成物に関する。

ポリスチレンは射出成形され、あるいは押出成形されて幾多の用途で広く使用されている周知のプラスチック材料である。

その欠陥の一つはその脆さにあり、この欠陥の改善のために幾多の方法が紹介されている。ゴム状物質と共に重合し、或いはブレンドしてポリスチレン樹脂の脆さ、例えば耐衝撃性を改善する方法が広く採用されている。

一般に広く使用されている高衝撃性ポリスチレン樹脂は未加硫ゴムのステレン溶液を塊状重合するか、あるいは懸濁重合するか、あるいは塊状

懸濁併用方式でグラフト重合することによって得られる。

しかしながら一般にグラフト共重合体は、一般用のポリスチレン樹脂に比較して、耐衝撃性は優れるものの、ポリスチレンの本来具備している美しい外観と良好な透明性が失われてしまう欠点を有している。

ポリスチレンの有用な特性である良好な透明性を維持し、耐衝撃性を向上せしめる方法として、最近アニオン重合法によるステレン系ブロック共重合体をポリスチレンに添加混合する方法が知られており、アイスクリーム容器のキャップ、食肉等の食品用トレーに広く使用されている。

このステレン系ブロック共重合体はステレンのようなビニル芳香族炭化水素とブタジエンのような共役ジエンとからブロック共重合して成る熱可塑性弹性体で、通常5重量%から30重量%の含有量でポリスチレン樹脂に混合されて使用されている。

しかしながらこのビニル芳香族炭化水素と共に

- 3 -

量が55ないし85重量%で、少くとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体であり、他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少くとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックとの共重合体である2種の重合体を混合してなるオーネ成分としての重合体混合物5から50重量%と

(Ⅰ) 共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からブロック共重合してなるオーネ成分としての熱可塑性弹性体の5から50重量%と

(Ⅱ) オーネ成分としてのポリスチレン樹脂45から90重量%

とを混合してなる組成物から成り立つている。

本発明に用いるオーネ成分としてのブロック共重合体混合物は

(Ⅲ) ビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし

- 5 -

ジエンとからなる熱可塑性弹性体と、ポリスチレンとの混合組成物からなる成形品は、高衝撃性ポリスチレン樹脂より透明性に優れているとは云え、その透明度は不十分で半透明と云うべきものである。

本発明の目的は、このポリスチレンと、ビニル芳香族炭化水素と共にジエンとからブロック共重合してなる熱可塑性弹性体との混合組成物の示す透明性を改良し、更に優れた透明性を有し、その他の機械的物性、例えば耐衝撃強度及び引張抗張力、曲げ弾性率等の剛性を低下せしめる事のない全く新しい組成物を提供しようとするものである。

かかる状況下で本発明者らは鋭意検討し、從来と全く異なる概念と知見に基づいて、透明で且つ耐衝撃性と剛性の優れた組成物を見い出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(Ⅳ) 一方のポリマー鎖の少なくとも35重量%が他方のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、かつ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有

- 4 -

85重量%の少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体と

(Ⅴ) ビニル芳香族炭化水素重合体単独、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で少なくとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体との混合物において、

(Ⅵ) のポリマー鎖の少なくとも35%が(Ⅳ)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有するものである。

ここに述べたような特定のビニル芳香族炭化水素と共にジエンのブロック共重合体混合物は、驚くべきことに溶融状態での流動性が非常に良好であり、又後に述べるオーネ成分としての熱可塑性弹性体及びオーネ成分としてのステレン重合体の各々に極めて良好な相溶性を示し、均一に分散して、透明性の優れた組成物を得ることができる。

ここに於て、特定の組成を有する芳香族ビニ

- 6 -

ル炭化水素と共にジエンのブロック共重合体混合物のうち(I)のポリマーは、有機リチウム化合物を触媒として、アニオン重合されたビニル芳香族炭化水素含有量が55ないし85重量%の少くとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体である。

ビニル芳香族炭化水素含有量が55重量%未満の場合、形態学的な相転換が生じてこの組成物の透明性は悪くなり、又オ2成分である熱可塑性弹性体あるいはオ3成分であるステレン重合体、及びオ2成分とオ3成分の混合してなる組成物に混合しても、良好な透明性を示す組成物を得る事ができない。

また共重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量が85重量%を越えると、特にオ2成分である熱可塑性弹性体への分散性が悪くなり不透明な組成物しか得られなくなる。

これらを重合する方法は従来公知の方法がそれぞれ利用できる。

- 7 -

明性を低下せしめる。

また、(I)のポリマー鎖の少なくとも35重量%が(II)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有することが必要である。ここで、実質的に同一構造であると云う事は、たとえばミクロ構造、分岐度、ブロック構造(ビニル芳香族炭化水素と共にジエンの結合様式)等が製造条件のコントロール範囲内で同一であることを示す。

(II)のポリマー鎖で(III)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有する部分が35重量%未満の場合には、両ポリマーの相溶性が悪くなり、透明性が損なわれ、本発明の目的とする組成物を得ることができない。

(II)のポリマー鎖の少くとも35重量%が(III)のポリマー鎖と実質的に同一構造を有する混合物を製造する方法は、各種方法が採用できるが、具体的には(II)のポリマーの一部分を製造するのと全く同じ方法、すなわち、触媒、モノマー、溶媒、重合条件(温度、圧力、モノマー供給速度等)を全く同じにして(III)のポリマーを製造し、

- 9 -

また、(III)のポリマーは有機リチウム化合物を触媒として、アニオン重合されたビニル芳香族炭化水素重合体単独、またはビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以上で、少くとも1個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共にジエン重合体ブロックからなる共重合体である。

ビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%未満の場合、この組成物の機械的性質が失われ堅の強さ、引張強度が低下して、オ2成分としての熱可塑性弹性体に近い性質となり、目的とする3成分からなる組成物の機械的強度を低下せしめて好ましくない。

これらを重合して得る方法も、従来知られた方法がそれぞれ利用できる。

本発明のオ1成分としてのブロック共重合体混合組成物を構成する(II)のポリマーと(III)のポリマーの重量比は、1.5以上であることが好ましい( $I/I \geq 1.5$ )。

これ以下の範囲では、目的とする組成物の透

- 8 -

得られた両ポリマーを溶液状またはペレット状等、従来公知の方法で混合することが出来る。最も好ましいのはアニオン重合方法によつて、まず(II)のポリマーの一部を製造し、(II)のポリマーの製造を継続しつつ、同一重合系内で同一条件下で(III)のポリマーも同時に製造する方法である。

本発明におけるビニル芳香族炭化水素とは、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -メチルステレン、 $m$ -メチルステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $p$ -エチルステレン、1,3-ジメチルステレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラゼン等であり、特に一般的なものとしては、ステレンである。これらは一種のみならず、2種以上の混合物でもよい。

本発明における共役ジエンとは、炭素原子数が4個ないし8個の、一对の共役二重結合を有するジオレフィンであり、具体的には1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-

- 10 -

ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等であり、特に一般的なものは、1,3-ブタジエンおよびイソブレンである。これらは1種のみならず、2種以上の混合物でもよい。

このようにして得られた特定の組成を持つビニル芳香族炭化水素と共役ジエンプロック共重合体混合物の形態学的構造はビニル芳香族炭化水素プロック部と共役ジエンプロック部との二相構造、すなわち海(マトリックス)一島(ドメイン)構造を示す。

第1図は、本発明に用いられる第1成分としてのビニル芳香族炭化水素(ステレン)と共役ジエン(ブタジエン)とのプロック共重合体混合物の透過型電子顕微鏡による写真である。

電子顕微鏡解析に使用するサンプルはオスミウム酸2%水溶液に没入し組成物中の共役ジエンプロック部を染色した後、ミクロトームによる超薄膜切片切削により得られる。

第1図で明らかかなようにドメインであるブタジエン重合体プロック部はこまかく均一に、マトリ

クスであるステレン重合体プロック中に分散している。ドメインの粒子径は300ないし600オングロストローム以下の範囲にあり、人間が感知し得る可視光線波長の下限である3800ないし4000オングロストローム以下の粒径サイズである為、透明な物質として知覚される。

本発明の目的とする透明性と耐衝撃に優れた組成物を得る為に使用される、第1成分としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのプロック共重合体は、第1回に示した如く、形態学的構造として、ビニル芳香族炭化水素重合体プロック部がマトリックスとなり、共役ジエンプロック部がドメインとなり、且つ、共役ジエンプロック部となるドメイン粒子のサイズは可視光線波長より充分に小さく互いに独立で均一に分散している必要がある。

このように特定された組成を持つビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのプロック共重合体混合物は、そのすぐれた流動性と特異な形態学的構造を有している事が相乗して、第2成分である熱可塑

-12-

性弾性体と第3成分であるステレン重合体の2成分混合系で避けられなかつた透明性の低下を防止する効果を發揮し、且つ第2成分と第3成分の2成分混合系の優れた機械的性質、特に耐衝撃性を低下せしめる事なく維持し得る特徴を示すものである。

本発明に用いられる第1成分としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるプロック共重合体混合物の含有量は、目的とする組成物において、5から50重量%の範囲である。

本組成物におけるこのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるプロック共重合体混合物の含有量が5重量%未満の場合、第2成分と第3成分との2成分混合系で発生する白化を、防止し透明性を改良する効果を發揮しない。

又、50重量%を越える範囲では、剛性と耐衝撃性に離点を生ずる。

本発明の組成物の第2成分となる共役ジエンを高い濃度で含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジオレフインとのプロック共重合体は、技術上知

られている如何なる方法によるものであつてもよい。

この熱可塑性弾性体としての性質を示すゴム状プロック共重合体中の共役ジエン単量体は全モノマー量の少なくとも40重量%を満たすべきである。

ビニル芳香族炭化水素単量体は全モノマー量の少なくとも10重量%以上になるべきである。

このプロック共重合体中の共役ジエンプロック部はゴム状であるべきであり、ゴム状プロック部100重量部を基準として50から100重量部の共役ジエンを含有すべきである。

ビニル芳香族炭化水素プロックは樹脂状であり、ステレンのようなビニル芳香族化合物のホモポリマーが望ましいが、少なくともビニル芳香族炭化水素プロック100重量部を基準として80重量部のビニル芳香族化合物のコポリマーであつてもよい。

形態学的構造としては、第2図の熱可塑性弾性体の透過型電子顕微鏡による写真に示した如く共

-13-

-292-

-14-

後ジオレフイン部はマトリクスとなり、ビニル芳香族炭化水素ブロック部はドメインとなつていいべきである。

このような熱可塑性弹性体であるブロック共重合体は既知の方法によつて作ることができる。

一般に最もよく知られ実際に工業化されている方法は、有機リチウム触媒を用いる溶液重合による方法であり、その製造方法に関するものとして、日本特許出願公告昭36-19286、昭43-17979等に記載されているものにより代表される。

このような方法を用いて1個の分子内にビニル芳香族炭化水素のブロックを2個以上含有し、該ブロックの間に共役ジエン、単独または共重合したブロックを1個以上含有している部分が必らず存在する、全体が3個以上のブロックより成る共重合体である。

ここにおいて使用される共役ジエンは、炭素数4個から8個までの1対の共役二重結合を有する直鎖状および分枝鎖の共役ジエン脂肪族炭化水素であり、例えば1-3ブタジエン、2メチル1-

-15-

シーポリブタジエン-ポリスチレン等である。

このような熱可塑性弹性体である共役ジエンを10から60重量%含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからなるブロック共重合体は、本組成物における含有量は5から50重量%の範囲であるべきである。

該熱可塑性弹性体の目的組成物における含有量が5重量%未満である場合は、目的組成物の耐衝撃性、引裂強度は低く本発明の目的であるスチレン重合体の脆さを改善する事が達成しえない。一方、該熱可塑性弹性体の含有量が50重量%を超えると、目的組成物の剛性、例えば引張抗張力、曲げ弾性率等が著しく低下し、ポリスチレン樹脂の優れた特性である高い剛性を著しく阻害してしまう。

望ましくは、該熱可塑性弹性体の本組成物における含有量は、10重量%から30重量%である。

本発明に用いられる第3成分としてのスチレン重合体は、一般的に市販され入手可能な一般用ポリスチレンであり、製造方法、重合度、分子量分

3ブタジエン(イソブレン)、2-3ジメチル1-3ブタジエン、1-3ペンタジエン、1-3ヘキサジエン等があげられる。

ビニル芳香族炭化水素としては、例へばステレン、o-メチルステレン、p-メチルステレン、p-tertブチルステレン、1-3ジメチルステレン、αメチルステレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等で、特に一般的なものとしてはステレンがあげられる。

これらは1種のみならず2種以上の混合物としても用いても良い。

本発明にて対象とするこのようなブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素を10重量%から60重量%まで含有するものであり、好ましくは25重量%より50重量%まで含有するものである。

このようなブロック共重合体では、ブタジエン-スチレンブロック共重合体が最も知られており実用化もなされている。

その構造は、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンおよびポリブタジエン-ポリスチレ

-16-

ン、分枝等に特定の制限を加えるものではない。また本発明は、スチレンと共に重合するモノマーとスチレンとの共重合体に対しても応用可能である。

ポリスチレン重合体の本組成物における含有量は45から90重量%の範囲にあるべきである。

ポリスチレン重合体の本組成物における含有量が45重量%未満であると、ポリスチレン重合体の特長である高い剛性が著しく阻害され、柔らかい組成物しか得られなくなる。

又、ポリスチレン含有量が本組成物において90重量%を越える場合は、脆い組成物しか得られず、本発明の目的を達成する事が出来なくなる。

本発明に用いられる各々のポリマーの混合は、既に知られている如何なる方法に従つても良く特に限定されるものではない。

例えば、通常広く使用されるブレンダー、或いはミキサーで各々のポリマーのペレットを同時に混合した後、通常広く使用される押出機のホッパーに入れてシート、フィルム、チューブ等の目的

-17-

-293-

-18-

の製品に合せて押出す事は可能であり、又射出成形機のホッパーに投入して所望の成形品形状にする事も可能である。

この場合の押出機の設定温度は130℃から300℃の範囲であり、好ましくは160℃から220℃である。

又別の混練方法としてロールによる混練も可能である。この場合の混練温度は110℃から250℃の範囲で、好ましくは130℃から200℃の範囲である。

各々のポリマーの混合順序についても特に制限されるものではなく、3成分同時に混合する事も可能で、本発明の目的とする組成物を得るについて障害とはならない。

本発明の混合組成物には、この種の化合物について通常含まれる他の成分を含有する事もできる。例えば酸化防止剤、帯電防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、架橋剤、顔料、染料、充填剤などが、これら混合組成物に含まれることができる。

本発明の組成物の性質は各種成分の比を変える

-19-

ジエンプロック部含有量の変化は、目的組成物の機械的物性に大きな影響を与える、透明性に若干の影響を与える。すなわちプロック共重合体中の共役ジエンプロック部の含有量が多量に過ぎても、又少量に過ぎても目的組成物の透明性を低下せしめ、従つて適度な共役ジエンプロック含有量のプロック共重合体混合物を用いる必要があり、好ましくはその含有量は5から40重量%であり、更に好ましくは10から30重量%である。

本発明による組成物の透明性はJIS-K-6718の測定法によるHAZE値（但し、テストピースは圧縮成形された1.0mmシート）で表わされ、又、組成物の透明性は、組成物の形態学的分子構造、例えば透過型電子顕微鏡による写真からも類推する事が出来る。

第3図はアイスクリーム等の冷菓容器のキャップ、食肉等の食品用トレーに広く使用できるポリステレン重合体と熱可塑性弹性体であるステレンとブタジエンのB-A-B-A型のプロック共重合体との混合物から得られたシートの透過型電子

ことによつて変える事ができる。

ゴム含有量の増加は一般には組成物の耐衝撃強度、引張伸長率を改善する。特にオフ成分の熱可塑性弹性体の目的組成物中の含有量を増加せしめる事により、或いは熱可塑性弹性体中のゴムブロック部の含有量が多い熱可塑性弹性体を使用する事により目的組成物の耐衝撃強度、引張伸張率を支配的に改善する傾向がある。

目的組成物の剛性、例えば引張抗張力、曲げ弾性率はオフ成分であるステレン重合体の含有量に支配的に影響され、ステレン重合体の含有量を増加せしめると組成物の剛性は改善される。

オフ成分であるビニル芳香族と共役ジエンとのプロック共重合体混合物の目的組成物中の含有量を増加せしめると、目的組成物の透明性のみを選択的に改善する効果があり、目的組成物の耐衝撃性、剛性の変化にほとんど寄与しない事は注目すべき事である。

オフ成分であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとからなるプロック共重合体混合物中の共役ジエン

-20-

顕微鏡写真である。

すなわち本発明の組成物のオフ成分としての熱可塑性弹性体であるビニル芳香族炭化水素とオフ成分であるステレン重合体との2成分系混合物に相当する。用いられている熱可塑性弹性体中のブタジエンプロック部の含有量は60重量%，2成分混合物中の熱可塑性弹性体の混合量は20重量%である。尚上記において、Aはステレンを主体とする重合体プロックを示し、Bはブタジエンを主体とする重合体プロックを示す。

この2成分系混合組成物からなるシートのHAZ值は40%と半透明であり、ASTM-D 1709の試験法によるダート衝撃値（但しテストピースは、Tダイ式押出機でシーティングされた0.3mm厚みの押出シート）は40KJ/mと優れた耐衝撃強度を有する。

第3図の電子顕微鏡写真で示されている黒い部分はブタジエン重合体プロック部分に相当し、このブタジエン重合体プロック部が白色部分であるステレン重合体の集合体を取り囲む如く網目状に分

-21-

-294-

-22-

散している状況が観られる。ブタジエン重合体ブロック部に取囲まれた白色部のステレンの集合体は巨大な大きさを示しており、写真中10000オンクロストロームすなわち1μ以上のステレン重合体の集合体の存在が見られる。

人間が感知しうる可視光線波長の上限である7600から8000オンクロストロームをはるかに越えたステレン重合物集合体のサイズであり、ブタジエン重合体の屈折率とステレン重合体の屈折率差から、該2成分系組成物からなるシートは半透明性を示す事が、うかがえる。又、該2成分系組成物は、その中に含まれるブタジエンブロック部が網目構造を形成している事から、耐衝撃性に優れる事も、才3図の写真より理解する事が出来る。

才4図は、本発明による組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

才1成分であるブロック共重合体混合物は、ステレンとブタジエンからなるB-A-B-A型ブロックとA型ブロックの混合でなるブロック共重

- 23 -

くなつた事と符号し、一方、耐衝撃強度、すなわちダート衝撃強度が低下していない事は、才3図と同様な網目構造を示している事と符合している。

以下に実施例を示すが、これらは本発明をさらに詳細に説明するものであり、本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

本発明の組成物の才1成分であるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体混合物を次の方法で重合作製した。

n-ヘキサン中、n-ブチルリチウムを触媒として、B-A-B-A型およびA型のステレン-ブタジエンブロック共重合体とステレン重合体を同時に重合した。

まず攪拌機付反応器に、1,3-ブタジエンを含むn-ヘキサン溶液を注入した。次にn-ブチルリチウムのn-ヘキサン溶液を加え、攪拌しながら重合した。

該単量体の重合が実質的に完了した後、ステレンを含む、n-ヘキサン溶液を添加し重合した。

- 25 -

合体混合物であり、該共重合体混合物中のステレン含有量は80重量%、又目的組成物における混合量は10重量%である。

才2成分である熱可塑性弹性体はブタジエンブロック部を60重量%含有するステレンとブタジエンのB-A-B-A型ブロック共重合体であり、目的組成物における含有量は20重量%である。残り70重量%はステレン重合体である。この3成分系混合物からなるシートのH A Z E 値は20%であり、ダート衝撃強度は60%である。

才4図で示されている通り、黒色部でブタジエンブロック部は才3図で示されていると同様な網目構造を示しているが、才3図と異つて網目がかなり小さくなつておき、網目の大きさは可視光線波長の上限の7600から8000オンクロストローム以下のサイズになつてゐる。

かくして、才3図に示した2成分系混合組成物に対して、才4図に示した本発明による3成分混合組成物の透明性が優れている。すなわちH A Z E 値が小さい事は、網目構造の網目サイズが小さ

- 24 -

更に該単量体の重合が実質的に完了した後、1,3-ブタジエンを含むn-ヘキサン溶液を添加し重合を続けA-B-A型完全ブロック共重合体を含有するn-ヘキサン溶液を得た。

上記、A-B-A型完全ブロック共重合体のn-ヘキサン溶液を失活させずにそのまま才2段目重合に用いた。すなわち、該A-B-A型完全ブロック共重合体のn-ヘキサン溶液に、ステレンを含むn-ヘキサン溶液と、活性リチウム化合物を有するn-ヘキサン溶液を加え、攪拌しつつ重合した。ステレンが重合した後、得られた共重合体分散液に重合停止剤としてメタノール及び抗酸化剤を添加した。沈降した微粉状沈殿物を減圧乾燥し、ペレタイザーでペレット化した。

得られたステレン-ブタジエンブロック共重合体混合物は、一方のポリマー鎖は、60重量%が他方のポリマー鎖と同一構造を有しており、かつ70重量%のステレン重合体ブロックを有しているステレン-ブタジエンの共重合体であり、他方のポリマーはステレン単独重合体である2種の重

- 26 -

合体の混合物であつた。又混合物中のステレン重合体の含有量は 80 重量% であつた。

該ステレン-ブタジエン共重合体混合物をオ1成分とし、ブタジエンプロック部を 60 重量% を含有する A-B-A-B 型のステレン-ブタジエンプロック共重合体をオ2成分とし、ステレン重合体を種々の混合比で得られた組成物の物性値をオ1表の実験番号 1 ~ 7 に示す。

Haze 値は J I S - K - 6718 の試験法、又、ダート衝撃値は A S T M - D - 1709 の試験方法によるものであり、又、テストピースは 65 °T ダイシート押出装置による 0.3 mm 厚みシートを用いた。

アイソツト衝撃強度は J I S - K - 6871 の試験法により、曲げ弾性率は A S T M - D - 790 の試験法によるものであり、テストピースはいずれも、ロール練り後、圧縮成形した 3 mm 厚シートを用いた。

## 比較例 1

オ1表の実験番号 8, 9, 10 に、オ1成分で

あるビニル芳香族炭化水素と共にジエンとのブロック共重合体混合物、オ2成分である熱可塑性弹性体、オ3成分のステレン重合体の各々単味の物性値を示す。

## 比較例 2

熱可塑性弹性体とステレン重合体の 2 成分系からなる組成物の物性値をオ1表の実験番号 11 に示す。

- 27 -

- 28 -

## オ1表

例 実 験 番 号	実 験 番 号	ポリマーの内容							ポリマー配合 (重量%)	物性					
		オ1成分			オ2成分		オ3成分			HAZE 値	ダート 衝撃 強度 (kp/cm)	アイソツト 衝撃 強度 (kp/cm)	曲げ弾性 率 (kp/cm <sup>2</sup> )		
		重合体(I)	重合体(II)	全ステレン含有量 (重量%)	共重合体	重合体の構造	共役ジエン含有量 (重量%)	ポリマー							
実施例	1	B-A-B-A	A	70	100	80	ステレン-ブタジエン	B-A-B-A	60	ポリステレノン	10-10-80	10	1.5	28000	
	2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15-10-75	7	1.8	26000	
	3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15-15-70	13	2.8	24000	
	4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	30-10-60	4	2.4	22000	
	5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	10-20-70	20	3.5	18500	
	6	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20-20-60	15	破壊せず	4.0	15500
	7	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20-30-50	20	破壊せず	8	8000
比較例	8	"	"	"	"	"	"	"	"	100	3	6	18000	破壊せず	
	9	-	-	-	-	-	-	-	-	100	3	せす	100	せす	
	10	-	-	-	-	-	-	-	-	100	3	以下	1.1	32000	
比較例	11	-	-	-	-	-	ステレン-ブタジエン	B-A-B-A	60	ポリステレノン	20-80	40	40	3.0	22000

- 29 -

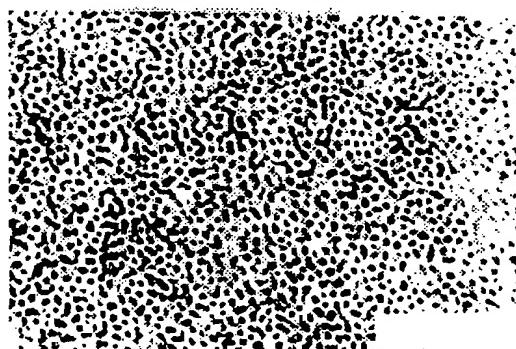
## 4. 図面の簡単な説明

第1図はステレンとブタジエンとのブロック共重合体混合物の透過型電子顕微鏡写真、第2図はステレンとブタジエンとをブロック共重合してなる熱可塑性弹性体の透過型電子顕微鏡写真、第3図はポリスチレンと熱可塑性弹性体とを混合してなる組成物の透過型電子顕微鏡写真、第4図は本発明による組成物の透過型電子顕微鏡写真である。

特許出願人　旭化成工業株式会社

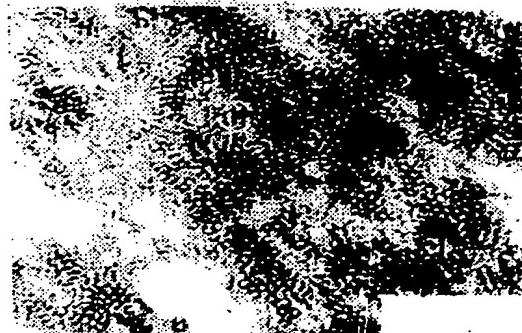
- 30 -

第1図



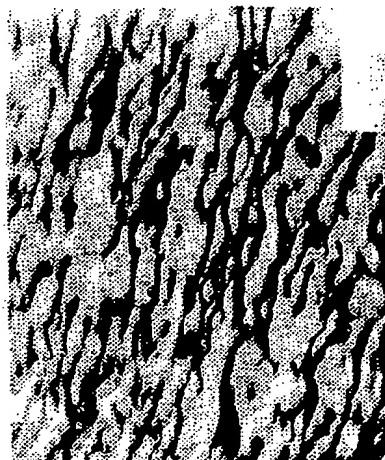
倍率 25,000

第2図



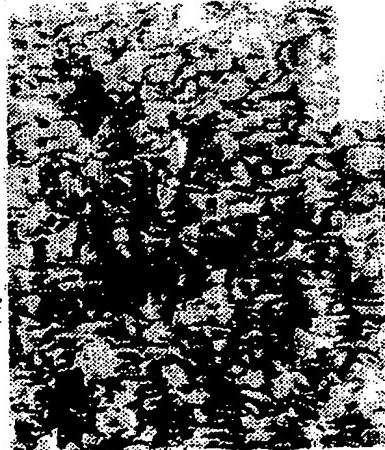
倍率 25,000

第3図



倍率 25,000

第4図



倍率 25,000

昭 54 9.25

手続補正書

昭和 54 年 5 月 23 日

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和 51 年特許願第 135419 号(特開昭  
53-60950 号 昭和 53 年 5 月 3 日  
発行公開特許公報 53-610 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があつたので  
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	日本分類
C08L 25/06	250C318.1
C08L 53/02	
(C08L 25/06 C08L 53/02)	

特許庁長官 麻谷 喬二 殿

1 事件の表示 昭和 51 年特許願第 135419 号

2 発明の名称

重合体組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人(株)東京新興工業  
大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号  
(008) 旭化成工業株式会社

取締役社長 宮崎 雄



4 補正の対象

明細書「特許請求の範囲」と「発明の詳細な説明」の欄

5 補正の内容

- (1)明細書の特許請求の範囲を別紙の通り補正する。  
(2)同、第 5 頁第 11 行「共役ジエンを」を「ビニル芳香族炭化水素を」と訂正する。  
(3)同、第 17 頁第 2 行「共役ジエンを」を「ビニル芳香族炭化水素を」と訂正する。

特許請求の範囲

(A) 一方のポリマー鎖の少なくとも 35 重量 % が他のポリマー鎖と実質的に同一構造を有し、かつ一方の重合体はビニル芳香族炭化水素含有量が 65 ないし 85 重量 % で、少なくとも 1 個以上のビニル芳香族炭化水素重合体ブロックと共役ジエン重合体ブロックからなる共重合体であり、他方の重合体はビニル芳香族炭化水素重合体単独か、またはビニル芳香族炭化水素含有量が 75 重量 % 以上で、少なくとも 1 個以上のビニル芳香族炭化水素重合ブロックと共役ジエン重合体ブロックとの共重合体である 2 種の重合体を混合してなる第一成分としての重合体混合物 5 から 50 重量 % と

(B) ビニル芳香族炭化水素を 10 から 60 重量 % 含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とからブロック共重合してなる第二成分としての熱可塑性弹性体の 5 から 50 重量 % と

(C) 第三成分としてのポリスチレン樹脂 45 から 90 重量 %

とを混合してなる、改善された性質を有する重合体組成物